

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-027694

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

H05K 9/00

H01F 1/20

(21)Application number : 07-199003

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 12.07.1995

(72)Inventor : SHIGETA MASAO
KAJITA ASAKO
HIRAI KAZUNORI
KARATSU SHINKO**(54) MAGNETIC SHIELD MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic shield material which is excellent in stability of shielding characteristics even if various kinds of stress are applied to it, excellent in shielding characteristics, and less deteriorated in an environment of high temperature and humidity.

SOLUTION: A magnetic shield material comprises flat soft magnetic alloy powder and binder, wherein the soft magnetic alloy powder is composed of positive magnetostrictive soft magnetic alloy powder and negative magnetostrictive soft magnetic alloy powder. Amorphous alloy powder is used as positive magnetostrictive soft magnetic alloy powder, and crystalline alloy powder is used as zero or negative soft magnetic alloy powder. Paint which contains positive magnetostrictive flat soft magnetic alloy powder and paint which contains zero or negative magnetostrictive flat soft magnetic alloy powder are mixed together to serve as final paint for application.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-27694

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 9/00			H 0 5 K 9/00	W
H 0 1 F 1/20			H 0 1 F 1/20	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-189003

(22)出願日 平成7年(1995)7月12日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 重田 政雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 梶田 朝子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 平井 一法

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気シールド材およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 様々な応力が加わった場合でもシールド特性の安定性が良好であり、また、シールド特性が良好でしかも高温・高湿環境下でのシールド特性の劣化が少ない磁気シールド材を提供する。

【構成】 扁平状の軟磁性合金粉末と結合剤とを含有し、前記軟磁性合金粉末が正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末とである磁気シールド材。正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末としてアモルファス合金粉末を用い、零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末として結晶質合金粉末を用いる。正の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料と、零または負の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料とを混合して、塗布用の最終塗料を得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 扁平状の軟磁性合金粉末と結合剤とを含有し、前記軟磁性合金粉末が正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末とである磁気シールド材。

【請求項2】 正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末がアモルファス合金粉末であり、零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末が結晶質合金粉末である請求項1の磁気シールド材。

【請求項3】 正の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料と、零または負の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料とを混合する工程を有する磁気シールド材の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2の磁気シールド材を製造する請求項3の磁気シールド材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁気シールド材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】磁化物体等の磁界発生源が他の物体や電気回路等に影響を与えないようにするために、磁気シールド材が用いられている。磁気シールド材としては高透磁率の金属板がシールド特性からは望ましいが、金属板は性質・コストなどの面で用途が著しく制限される。一方、粉末材料の場合には、これを塗料の形でシールドの必要な個所に塗布したり、あるいは適当な可撓性支持体などに塗布してシールド板としたり、様々な利用が可能である。

【0003】高透磁率の粉末を用いた磁気シールド材料に関しては、各種の提案がなされている。

【0004】例えば、特開昭59-201493号公報には、軟磁性アモルファス合金を粉砕した扁平状粉末を高分子化合物の結合剤中に混合した磁気シールド塗料が記載されている。

【0005】特開昭58-59268号公報には高透磁率合金の扁平状粉末を高分子化合物の結合剤中に混合した磁気シールド塗料が記載されている。

【0006】実公昭58-50495号公報には、フレーク状センダスト合金の塗膜を磁気シールド膜として用いることが記載されている。

【0007】特公昭62-58631号公報には、Fe-Ni系合金、Fe-Ni-Co系合金、Fe-Si-Al系合金、Fe-Ni-Mo系合金、すなわち、パーマロイ合金やモリブデンパーマロイ合金、あるいはセンダスト合金等の扁平な不定形状の粒子を、高分子化合物結合剤中に混合してなる磁気遮蔽用塗料が記載されている。

【0008】特公昭63-39966号公報には、パーマロイの磁気遮蔽膜が記載されている。

2

【0009】特開平1-223627号公報には、Cr=0.5~20重量%、Si=0.5~9重量% (1~16.5原子%)、Al=0.5~15重量%のいずれか1種を含む扁平磁性鉄粉の塗布膜をシールド用の保護膜として用いることが記載されている。

【0010】これらの磁気シールド膜や磁気シールド材料において、扁平状合金粒子を用いる理由は、塗料化された磁気シールド材料を塗布すると、扁平状合金粒子の主面が塗膜面内方向となるように配向するため、磁気シールド材として使用する方向に扁平方向が一致し、扁平形状に由来する反磁界の小ささから素材自体の高い透磁率を活用できるからである。そして、反磁界による塗膜面内方向の磁気特性の低下が防止され、良好な磁気シールド特性が得られるからである。

【0011】上記したFe基アモルファス合金をシールド材に使った場合、耐食性が良好なのでシールド特性の環境劣化は小さいが、正の磁歪のために応力劣化が大きくなる。具体的には、正の磁歪をもつ合金粉末は、扁平化の際の応力、結合剤と混練して塗料化する際の応力、磁気シールド材として使用する際の応力等によって、透磁率が劣化してしまう。一方、センダスト等の結晶質合金をシールド材に使った場合、零または負の磁歪のためにシールド特性の応力劣化は一般に少ないが、耐食性が低いために環境劣化は大きくなる。

【0012】なお、負の磁歪をもつ合金粉末は、塗料化する際の応力などでは透磁率は一般に劣化しないが、張力等による応力などによって透磁率が劣化することがある。このように合金粉末が負の磁歪をもっていても様々な応力に対する対応は困難であり、シールド特性の安定性の点では問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、様々な応力が加わった場合でもシールド特性の安定性が良好であり、また、シールド特性が良好でしかも高温・高温環境下でのシールド特性の劣化が少ない磁気シールド材を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(4)のいずれかの構成により達成される。

(1) 扁平状の軟磁性合金粉末と結合剤とを含有し、前記軟磁性合金粉末が正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末とである磁気シールド材。

(2) 正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末がアモルファス合金粉末であり、零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末が結晶質合金粉末である上記(1)の磁気シールド材。

(3) 正の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料と、零または負の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末を含む塗料とを混合する工程を有する磁気シールド材

の製造方法。

(4) 上記(1)または(2)の磁気シールド材を製造する上記(3)の磁気シールド材の製造方法。

【0015】

【作用および効果】本発明では、磁気シールド材中に正の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ扁平状の軟磁性合金粉末とを含有させる。このため、各種の応力によるシールド特性の劣化が軽減される。たとえば、結合剤による応力では、正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末の透磁率は劣化するが、零磁歪の軟磁性合金粉末の透磁率は劣化せず、負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末の透磁率はこの応力によりかえって向上する。一方、シールド材に加わる外力の種類によっては、例えば引っ張りの力が加わった場合には、負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末の透磁率が劣化するが、この場合には正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末の透磁率がかえって向上する。したがって、どのような応力が加わった場合でも、シールド材全体としてのシールド特性劣化が緩和される。

【0016】また、正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末としてアモルファス合金粉末を用い、零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末として結晶質合金粉末を用い、アモルファス合金粉末の耐食性の高さと結晶質合金粉末の磁気特性の高さにより、耐食性が高くシールド特性も良好な磁気シールド材が実現する。扁平状粒子からなる合金粉末は塗布により配向し、扁平状粒子の面内が塗膜面内とはほぼ平行となるので、塗膜表面付近のアモルファス合金粉末が塗膜内部の合金粉末を被覆することになって良好な耐食性が得られる。したがって、磁気特性の低下を抑えるためにアモルファス合金粉末の比率を低くした場合でも、十分な耐食性が得られる。なお、このような耐食性向上効果は、シールド材表面付近にある結晶質合金粉末の耐食性が低い場合に特に高くなる。すなわち、シールド材表面付近にある耐食性の低い結晶質合金粉末が錆びて溶出してしまえば、シールド材表面全面が、耐食性の高いアモルファス合金粉末や、結晶質合金粉末の酸化物、結合剤などで覆われることになり、シールド材内部の保護効果が著しく高くなる。

【0017】磁気シールド材用軟磁性合金粉末は、前述したように、通常、扁平化するが、この扁平化の際の最適条件は、素材ごとに異なる。すなわち、塗布型シールド用粉末として最適な形状および寸法の扁平粉を製造するためには、素材特有の脆性、延性等に応じて扁平化条件を適宜選択する必要がある。扁平化は、通常、湿式で行なうが、この際には素材に応じて最適な溶剤を選択する必要がある。このとき用いる溶剤の影響により、粉末の表面性状は大きく変化する。また、粉末の組成によっても表面性状は異なる。このため、素材の異なる複数の扁平状粉末を均一に混ぜ合わせることは困難であり、単純に粉末同士を混合してから結合剤と混練して塗料化しようとすると、粉末の分散がほとんど不可能となり、塗料

化が実質的に不可能となる。従来、複数の扁平粉を混合したシールド材が提案されていないのは、このような理由によると考えられる。

【0018】これに対し本発明では、各粉末ごとに結合剤と混練して塗料化した後、塗料同士を混合するため、粉末の分散の良好な塗料が得られる。

【0019】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

10 【0020】本発明の磁気シールド材は、扁平状の軟磁性合金粉末と結合剤とを含有する。本発明では、軟磁性合金粉末として、正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末とを用いる。

【0021】正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末との具体的組み合わせは特に限定されないが、上述したように耐食性とシールド特性とが共に良好となることから、正の磁歪のものとしてアモルファス合金粉末を用い、零または負の磁歪のものとして結晶質合金粉末を用いることが好ましい。

20 【0022】正の磁歪をもつアモルファス合金粉末としては、Fe基アモルファス合金からなるものを用いることが好ましい。アモルファス合金粉末の組成は特に限定されず、磁気シールド材料に好適な磁気特性をもつものであればよく、例えば、特開平2-180005号公報に開示されているような強磁性金属とガラス化元素とを含むものが好ましい。この場合の強磁性金属としては、Feまたはその一部をCoやNiで置換したもの、ガラス化元素としては、B、Si、C、P、Ge等、特にBおよびSiである。具体的には、

30 式 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_{100-x-w}\text{M}_x(\text{Si}, \text{B})_w$ で表わされる組成が好ましい。上記式は原子比を表わし、 $x=0\sim10$ 、好ましくは2~8、 $y=0\sim0.4$ 、 $w=15\sim37$ 、好ましくは18~30である。また、Mは、Ti、V、Nb、Ta、Zr、Cr、Mo、W、MnおよびCoの少なくとも1種であり、耐食性の点からは、CrおよびNbの少なくとも1種、特にCrを必須として含むことが好ましい。 x が10を超えると、飽和磁化の低下が問題となる。 $w=15\sim37$ は非晶質形成領域である。

40 【0023】零または負の磁歪をもつ結晶質合金も特に限定されず、例えばセンダスト系合金やパーマロイ系合金等のいずれであってもよいが、好ましくは特開平2-115583号に開示されている合金粉末、すなわちD₀₃構造をもつFe-Si-Al系合金や、特開平2-97241号に開示されている合金粉末、すなわち、Fe₃Siを中心とした組成にCrを添加した合金粉末などが好ましく、特に、特開平2-97241号に開示されている合金粉末が好ましい。この合金粉末の組成は、Fe、SiおよびCrの3元組成図(原子比)において A: Fe₇₈Si₂₂Cr₀、

5

B: Fe₇₀Si₃₀Cr₀、C: Fe₆₀Si₃₀Cr₁₀、D: Fe₆₃Si₁₈Cr₁₉、E: Fe₇₅Si₁₈Cr₆

としたとき、A、B、C、D、E、Aを順に結んで得られる五角形の辺上およびその内側で表わされる組成である。この合金も、D₀₃構造を有することが好ましい。D₀₃構造をもつことにより劈開が容易に生じるようになるので、後述する扁平化が容易となる。また、Crを含む場合には耐食性が良好となる。

【0024】なお、正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末および零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末は、いずれも2種以上の合金粉末を含むものであってよい。

【0025】本発明で用いる軟磁性合金粉末の飽和磁歪定数 λ_s は特に限定されないが、正の磁歪をもつ合金粉末の λ_s は $+5 \times 10^{-6} \sim +35 \times 10^{-6}$ であることが好ましい。 λ_s が小さすぎると、飽和磁化が小さくなって磁気シールド特性が不十分となる。一方、 λ_s が大きすぎると、応力による透磁率の変化が大きくなりすぎる。また、零または負の磁歪をもつ合金粉末の λ_s は0

20

〜 -1.0×10^{-6} であることが好ましい。 λ_s が負側になりすぎると、応力による透磁率の変化が大きくなりすぎる。

【0026】正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末と零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末との混合比率は、各合金粉末の飽和磁歪定数、透磁率、耐食性、平均粒径、アスペクト比等を考慮して決定したり実験的に決定したりすればよいが、軟磁性合金粉末全体中の正の磁歪をもつものの比率は、好ましくは10〜90重量%、より好ましくは20〜50重量%、さらに好ましくは20〜40重量%である。この比率が低すぎると、磁気シールド材の耐食性が低くなってしまふ。一方、この比率が高すぎると、結合剤による応力によって磁気シールド材の透磁率が低くなってしまふ。

30

【0027】軟磁性合金粉末は、扁平状であることが好ましい。扁平状軟磁性合金粉末の平均厚さは1 μ m以下、特に0.01〜1 μ mであることが好ましい。平均厚さが0.01 μ m未満となると、結合剤への分散性が低下する。また、透磁率等の磁気特性が低下し、シールド特性が不十分となる。一方、平均厚さが1 μ mを超えると、磁気シールド材を薄く塗布する場合に軟磁性合金粉末が均一に分散された塗膜を形成することができず、また、塗膜の厚さ方向の扁平状軟磁性粒子の存在数が少なくなるため、シールド特性が不十分となる。なお、平均厚さが0.01〜0.6 μ mとなると、より好ましい結果が得られる。平均厚さは、分析型走査型電子顕微鏡で測定すればよい。

【0028】扁平状軟磁性合金粉末の平均アスペクト比は10〜3000、特に10〜500であることが好ましい。本明細書において平均アスペクト比とは、扁平状

50

6

軟磁性粉末の平均粒径をその平均厚さで除した値である。平均アスペクト比が10未満であると反磁界の影響が大きくなり、透磁率などの磁気特性が低下し、シールド特性が不十分となる。一方、上記した範囲内の平均厚さを有する扁平状軟磁性合金粉末において平均アスペクト比が3000を超える場合、平均粒径が大きくなりすぎるので、結合剤と混練する際に破断が生じて磁気特性が劣化しやすくなる。

【0029】なお、この場合の平均粒径とは重量平均粒径 D_{50} を意味し、軟磁性合金粉末を構成する粒子の重量を粒径の小さい方から積算し、この値が軟磁性合金粉末全体の重量の50%に達したときの粒子の粒径である。また、この場合の粒径は、光散乱法を用いた粒度分析計で測定した粒径である。より具体的には、光散乱法を用いた粒度分析とは、試料を例えば循環しながらレーザー光やハロゲンランプ等を光源としてフランク・ヘンリー回折あるいはミイ散乱の散乱角を測定し、粒度分布を測定するものである。この詳細は、例えば「粉体と工業」VOL. 19 No. 7 (1987)に記載されている。上記の D_{50} は、このような粒度分析計により得られた粒度分布により決定することができる。本発明で用いる扁平状軟磁性合金粉末は、このようにして決定される D_{50} が、5〜30 μ m、特に5〜25 μ mであることが好ましい。

【0030】また、粒子の主面形状において、その長軸の長さ(最大径)をa、短軸の長さ(最小径)をbとしたとき、軸比の平均 a/b は、磁気シールドに方向性が要求される場合には1.2以上のできるだけ大きい値が望ましい。磁界源が方向性を有する場合には、その方向へ配向磁場を作用させながら磁性塗料を硬化させればその方向の透磁率の向上ができ、磁気シールド効果を大きくすることができる。この場合、 a/b が1.2〜5であると、より好ましい結果が得られる。そして、後述する媒体攪拌ミルによれば、このような軸比を容易に実現することができる。粒子の長軸および短軸は、分析型透過型電子顕微鏡により測定すればよい。

【0031】次に、扁平状軟磁性合金粉末の製造方法を説明する。

【0032】合金粉末の製造は、合金溶湯の急冷や合金インゴットの粉砕により行なえばよく、その方法に特に制限はない。合金溶湯を急冷する方法に特に制限はないが、粉砕工程なしで所望の粒径の合金粉末が得られて生産性が高いことから、水アトマイズ法を用いることが好ましい。水アトマイズ法は、合金溶湯に高圧水を噴射して凝固・粉末化した後、水中で冷却するものであり、その詳細は、例えば、本発明者らによる特開平1-12267号に記載されている。水アトマイズ法その他、溶湯を冷却基体に衝突させて、薄帯状や薄片状、あるいは粒状の合金を得る方法を用いてもよい。このような方法としては、片ロール法や双ロール法、あるいはアトマイズ法が挙げられる。これらの方法では、得られた急冷合金を

必要に応じて粉碎し、所望の粒径の合金粉末とすればよい。合金インゴットの粉碎により合金粉末を製造する場合、インゴットに容体化処理を施した後、粉碎することが好ましい。合金粉末の平均粒径は、目的とする扁平状粉末の粒径やアスペクト比に応じて適宜決定すればよいが、通常、重量平均粒径 D_{50} で $5\sim30\mu\text{m}$ 、好ましくは $7\sim20\mu\text{m}$ とすればよい。なお、合金粉末には、結晶構造を整えるための熱処理が施されることが好ましい。

【0033】合金粉末を扁平化する手段に特に制限はなく、所望の扁平化が可能であればどのような手段を用いてもよい。ただし、上記したような結晶質合金粉末では主として剪断により合金粒子の扁平化が進行するので、剪断を効率よく行なえる手段を用いることが好ましい。このような手段としては、媒体攪拌ミル、転動ボールミル等が挙げられ、これらのうち、特に媒体攪拌ミルを用いることが好ましい。媒体攪拌ミルは、ピン型ミル、ビーズミルあるいはアジテーターボールミルとも称される攪拌機であり、例えば特開昭61-259739号公報、本発明者らによる特願平1-12267号などに記載されている。一方、上記したようなアモルファス合金粉末の扁平化にも媒体攪拌ミルを用いることが好ましい。アモルファス合金粉末では、ミルにより圧延・剪断がなされ、また、同時にアモルファス化が進められる。

【0034】扁平化は湿式法で行なうことが好ましい。この場合、合金粉末の種類に応じ、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、IPA等のアルコール類、トルエン、アセトン等から最適な溶剤を選択すればよい。なお、溶剤中に粉碎助剤等を添加してもよい。

【0035】扁平状軟磁性粒子には、熱処理が施されることが好ましい。この熱処理は、磁気特性を向上させるためであり、また、上記した結晶質合金粉末では DO_3 型結晶構造を形成あるいは整えるためのものである。

【0036】アモルファス合金粉末に対する熱処理は、通常、 $350\sim500^\circ\text{C}$ にて10分間～5時間程度行なえばよい。また、前記した結晶質合金に対する熱処理は、通常、 $100\sim600^\circ\text{C}$ にて10分間～10時間、好ましくは $300\sim500^\circ\text{C}$ にて30分間～2時間行なえばよい。処理温度が低すぎたり処理時間が短すぎたりすると熱処理による効果が不十分となり、処理温度が高すぎたり処理時間が長すぎたりすると発火や焼結が生じ易い。なお、熱処理は、真空中、あるいは窒素、水素、Ar等の不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましい。この熱処理は、磁場中で行なってもよい。

【0037】本発明の磁気シールド材は、このようにして得られる軟磁性合金粉末と結合剤とを含有し、結合剤中に軟磁性合金粉末が分散されているものである。

【0038】磁気シールド材作製のための塗料は、正の磁歪をもつ軟磁性合金粉末を含む塗料と、零または負の磁歪をもつ軟磁性合金粉末を含む塗料とを混合して調製

することが好ましい。結合剤を溶解した溶剤（ビヒクル）中に2種以上の合金粉末を投入して混合した場合、合金粉末の表面性状の違いにより分散が極めて困難となり、特に、合金粉末が扁平化されている場合には、扁平化処理により表面性状が著しく異なっているため、塗料化が実質的に不可能となってしまう。

【0039】各合金粉末の塗料化に用いるビヒクルは特に限定されず、結合剤には、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂等を利用すればよく、溶剤には公知の各種有機溶剤などを利用すればよい。なお、塗料の硬化は両塗料を混合した後に行なうため、各塗料調製に用いるビヒクルは、硬化条件がほぼ同じとなるように適宜選択することが好ましい。

【0040】均一な塗膜を形成するためには、混合後の最終塗料中の合金粉末の含有率を $40\sim95$ 重量%とすることが好ましいが、混合前の各塗料中における各合金粉末の含有率もこのような範囲とすることが好ましい。

【0041】なお、塗料中には、硬化剤、分散剤、安定剤、カップリング剤等が含まれていてもよい。

【0042】最終塗料は、通常、塗布または成形され、次いで、必要に応じて加熱硬化されて磁気シールド材として用いられる。硬化は、一般に、加熱オーブン中で $50\sim80^\circ\text{C}$ にて1～100時間程度加熱すればよい。

【0043】磁気シールド材中における軟磁性合金粉末の充填率は、 $60\sim95$ 重量%であることが好ましい。充填率が 60 重量%未満であると磁気シールド効果が急激に減少し、 95 重量%を超えると軟磁性合金粉末が結合剤によって強固に結び付くことができず、磁気シールド材の強度が低下する。充填率が $70\sim90$ 重量%であると、特に良好な磁気シールド効果が得られ、シールド材の強度も十分である。

【0044】本発明の磁気シールド材を、薄膜状あるいは薄板状として磁気シールド用に用いる場合、磁気シールド材の厚さは $5\sim200\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような厚さ範囲とするのは、本発明の磁気シールド材は $5\mu\text{m}$ の厚さでも高い磁気シールド効果を示し、また、シールド材が磁気飽和しない程度の強度を有する磁界のシールドをする場合、 $200\mu\text{m}$ を超える厚さに形成しても磁気シールド効果は顕著には向上せず、 $200\mu\text{m}$ 以下とすればコスト的にも有利だからである。

【0045】塗料を塗布する際に、配向磁界をかけたりあるいは機械的に配向することにより、方向性の高い磁気シールド材とすることができる。特に、磁気シールド材を板状あるいは膜状としたときには、膜面と平行な方向の磁界に対して高い磁気シールド効果を示し、上記のような厚さ範囲にて十分な効果を示す。

【0046】なお、磁気シールド材に適用するに際し、軟磁性合金粉末には、Cu、Ni等の導電性被膜を形成してもよく、耐食性向上のために表面に酸化膜を設けてもよい。

【0047】このような軟磁性合金粉末を用いた本発明の磁気シールド材は、安価かつ高性能であり、磁気カード、スピーカ、CRT等の磁気シールド等の他、極めて広い範囲に適用することができる。

【0048】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0049】＜アモルファス合金粉末塗料＞水アトマイズ法により合金粉末を製造し、次いで媒体攪拌ミルを用い、エチルアルコール中で圧延・剪断して扁平化すると共にアモルファス化を進めた。次いで、450℃で1時間熱処理を施し、アモルファス合金粉末を得た。このアモルファス合金粉末の組成（原子比）は

$\text{Fe}_{68}\text{Cr}_3\text{Nb}_4\text{Si}_{17}\text{B}_8$

であり、 D_{50} は15 μm 、平均厚さは0.2 μm 、アスペクト比は75であった。なお、平均厚さは分析型走査型電子顕微鏡により測定し、 D_{50} は光散乱を利用した粒度分析計により測定した。また、この組成における飽和磁歪定数 λ_s を測定した。なお、 λ_s は、アモルファスリボンを用いて微小磁化回転法により測定した。結果を表1に示す。

【0050】このアモルファス合金粉末を下記の結合剤、硬化剤および溶剤からなるビヒクルと混合して塗料化した。

【0051】結合剤

塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体〔エスレックA（積水化学社製）〕100重量部

ポリウレタン〔ニッポラン2304（日本ポリウレタン社製）〕100重量部（固型分換算）

【0052】硬化剤

ポリイソシアネート〔コロネートHL（日本ポリウレタン社製）〕10重量部

【0053】溶剤

MEK850重量部

【0054】塗料中における（アモルファス合金粉末／（アモルファス合金粉末＋結合剤＋硬化剤））は、80重量％とした。

【0055】＜結晶質合金粉末塗料＞水アトマイズ法により合金粉末を製造し、次いで媒体攪拌ミルを用いて、トルエン中で合金粉末を扁平化し、さらに熱処理を施し

て、結晶質合金粉末を得た。熱処理は、1体積％の酸素を含む窒素雰囲気中にて350℃で1時間行なった。熱処理後にX線回折分析を行なったところ、面指数（002）のピークが認められ、 DO_3 型結晶構造が存在することが確認された。この結晶質合金粉末の組成（原子比）は

$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{20}\text{Cr}_3$

であり、 D_{50} は15 μm 、平均厚さは0.2 μm 、アスペクト比は75であった。この組成における飽和磁歪定数 λ_s を表1に示す。 λ_s は、3端子容量法で測定した。この結晶質合金粉末を用い、上記アモルファス合金粉末塗料と同様にして塗料化した。

【0056】次に、アモルファス合金粉末と結晶質合金粉末とが表1に示す比率となるように上記2種の塗料を混合して、磁気シールド用の最終塗料とした。混合には媒体攪拌ミルを用いた。次いで、最終塗料を、厚さ75 μm の長尺PET基板に25 μm 厚に塗布し、ロール状に巻き取った後、60℃にて60分間加熱して硬化した。これをシート状に切断し、シールド板サンプルとした。また、比較のために、アモルファス合金粉末塗料および結晶質合金粉末塗料をそれぞれ単独で最終塗料として用いたサンプルも作製した。

【0057】作製したシールド板サンプルを磁石上に設置し、シールド板サンプルから0.5cmの位置での漏れ磁束 ϕ を測定し、これとシールド板がない場合の磁束 ϕ_0 との比 ϕ/ϕ_0 を算出し、これを初期のシールド比とした。結果を表1に示す。なお、この測定条件において、シールド比が0.1以下の値であれば十分なシールド効果が得られていることになるが、実際はシールド比が小さいほど好ましい。

【0058】また、シールド材の耐食性を評価するために、各サンプルを60℃・95％RHの環境に96時間放置した後、シールド比を算出した。結果を表1に示す。

【0059】また、応力による劣化を調べるために、各サンプルに樹脂板を載せて1kg/mm²の荷重を加え、荷重印加時のシールド比を求めた。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

1 1		1 2				
サンプル No.	混合比率 (重量%)		λ_s ($\times 10^{-4}$)	シールド比		
	アモルファス 合金粉末	結晶質 合金粉末		初期	放置後	応力 印加時
1 (比較)	100	0	+20	0.08	0.08	0.25
2 (比較)	0	100	-5	0.04	0.12	0.03
3	15	85	-	0.04	0.06	0.03
4	30	70	-	0.07	0.07	0.07
5	60	40	-	0.08	0.08	0.10

【0061】表1から、2種の合金粉末を併用することにより良好なシールド特性が得られると共に、高温・高湿環境下で使用してもシールド特性の劣化が小さくなること、また、荷重印加時のシールド特性の劣化が抑えられることがわかる。これに対し、1種の粉末だけを使用した比較サンプルでは、放置後または応力印加時のシールド比が0.1を超えてしまっている。

*

*【0062】なお、扁平化後の上記アモルファス合金粉末と扁平化後の上記結晶質合金粉末とを混合した後、上記ビヒクルと混練したところ、両合金粉末とビヒクルとの馴染みが悪く、分散が著しく不良となり、塗料化が実質的に不可能であった。

【0063】以上の実施例から、本発明の効果が明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 唐津 真弘

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内